

# 新型膜分离技术的研究进展

陈默,曹端林,李永祥,王建龙

(中北大学 化工与环境学院,山西 太原 030051)

**摘要:**膜分离技术是一项新兴的高效、快速、节能的新型分离技术。作为一种新型分离技术,在多种领域得到了广泛的应用。综述了反渗透、电渗析、纳滤、微滤、超滤、气体分离、渗透汽化和膜反应器等各种膜分离技术的分离原理、特点,在工业中的应用以及目前存在的问题。最后展望了膜技术的应用前景。

**关键词:**膜分离;原理;应用;进展

中图分类号:TQ028.8

文献标识码:A

文章编号:1008-021X(2011)05-0031-03

## Research Progress of Membrane Technology

CHEN Mo, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang, WANG Jian-long

(College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** The membrane extraction technique is a new type extraction technique with high efficiency, high speed and saving energy. Membrane separation technology is applied widely as a new kind of separation technology. The separation mechanism and characteristics of different kinds of membrane technologies were introduced, including electrodialysis, reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration, gas separation, pervaporation, membrane reactor. Further more, the application and current problems of different membrane technologies were extensively summarized. Finally, application prospect of membrane separation technology was presented.

**Key words:** membrane separation; principle; application; progress

膜分离技术主要是采用天然或人工合成高分子薄膜,以外界能量或化学位差为推动力,对双组分或多组分流质和溶剂进行分离、分级、提纯和富集操作。与传统分离方法(蒸发、萃取或离子交换等)相比,它是在常温下操作,没有相变,最适宜对热敏性物质和生物活性物质的分离与浓缩,具有高效、节能、工艺过程简单、投资少、污染小等优点,因而在化工、轻工、电子、医药、纺织、生物工程、环境治理、冶金等方面具有广泛的应用前景。

### 1 膜分离技术的分离原理和特点

#### 1.1 纳滤

纳滤膜具有纳米级孔径,截留相对分子质量为200~1000,能使溶剂、有机小分子和无机盐通过。纳滤膜的分离机理模型目前的看法主要是空间位阻-孔道模型。与超滤膜相比,纳滤膜有一定的荷电容量;与反渗透膜相比,纳滤膜又不是完全无孔的。

纳滤是介于反渗透和超滤之间的一种膜分离技术,是国内外研究的热点。余跃等<sup>[1]</sup>对纳滤技术处理印染废水进行了去除COD和脱色的研究。结果

表明,纳滤技术可有效地去除印染废水中的色度和COD。Salzgitter Flachstahl电镀厂采用膜技术处理镀锌废水,回收其中的 $Zn^{2+}$ 和 $H_2SO_4$ ,其结果达到了设计要求<sup>[2]</sup>。常江等<sup>[3]</sup>在完成用新型纳滤膜处理模拟含 $Ni^{2+}$ 废水实验室研究的基础上,进行了电镀镍漂洗废水的纳滤膜处理及镍和水回收利用的工业试验,为大规模工业应用提供了参考数据。杨青等<sup>[4]</sup>研究报道将DK型与NF90型纳滤膜组合可适用于治理高浓度、高盐分的吡啉农药废水污染。

#### 1.2 超滤

超滤的截留相对分子质量在1000~100000之间。超滤过程的分离机理一般认为是压力驱动的筛孔分离过程,是膜表面上的机械截留(筛分)、在膜孔中的停留(阻塞)、在膜表面及膜孔内的吸附三种形式。

徐超等<sup>[5]</sup>在中试中采用浸没式超滤膜代替传统砂滤工艺处理浊度较低的滦河水,取得较好的处理效果,设备费用降低了。罗涛等<sup>[6]</sup>采用混凝沉淀-超滤工艺对微污染原水进行试验,结果表明,组合

收稿日期:2011-04-18

作者简介:陈默(1986—) 硕士研究生,从事含能化合物的合成研究;王建龙,教授,博士生导师,通讯联系人,主要从事含能化合物合成及炸药中间体的制备、应用及开发。

工艺对浊度、颗粒物和藻类的去除效果非常好。李清雪等<sup>[7]</sup>采用超滤组合工艺去除某污水厂二级出水中内分泌干扰物邻苯二甲酸酯类,去除率均在 50% 以上。王丽雅等<sup>[8]</sup>则研究水添加量对铸膜液黏度、膜性能和结构的影响。

### 1.3 微滤

微滤是发展最早、制备技术最成熟的膜形式之一,孔径在 0.05 ~ 10 μm 之间,可以将细菌、微粒、亚微粒、胶团等不溶物除去,滤液纯净,国际上通称为绝对过滤。微滤分离的实质是利用膜的“筛分”作用来进行的。即:比膜孔大的颗粒的机械截留、颗粒间相互作用及颗粒与膜表面的吸附、颗粒间的桥架作用这三种方式来实现的。

韩光等<sup>[9]</sup>研究显示无机陶瓷膜微滤技术对何首乌提取液有较好的精制效果。毕亚凡等<sup>[10]</sup>以管式膜连续微滤装置对城市污水处理厂二沉池出水处理回用的可行性进行了应用试验,该装置成本低、操作简单,具有较高可行性。金振忠<sup>[11]</sup>则采取独特的组合式脉冲反洗技术处理污水,不怕污堵,易反冲,设备运行稳定。

### 1.4 反渗透

反渗透又称逆渗透,一种以压力差为推动力,从溶液中分离出溶剂的膜分离操作。因为它和自然渗透的方向相反,故称反渗透。学界对于反渗透分离机理的解释主要流行以下理论:溶解-扩散模型、优先吸附-毛细孔流理论、氢键理论。

自从上个世纪 90 年代邓宇发明了非加压吸附渗透海水淡化法以来,反渗透用于海水淡化的研究得到了极大发展<sup>[12]</sup>。在重金属废水处理领域,美国芝加哥 API 工艺公司采用 B-9 芳香族聚酰胺中空纤维膜组件处理镀镍漂洗水,废水中  $\text{Ni}^{2+}$  的分离率为 92 %<sup>[13]</sup>。

### 1.5 电驱动膜

电驱动膜也称离子交换树脂,其是对不同性质的离子具有选择透过性。关于离子交换膜的选择透过性,通常用双电层理论或 Nonnan 膜平衡理论来加以解释。但是这两种机理存在着局限性,孟洪等<sup>[14]</sup>提出了“空穴传导-双电层”假说,认为离子交换膜在溶液中由于反离子的迁移在膜内留下“离子空穴”,同时在膜的两侧形成“双电层”结构,“空穴”和“双电层”共同作用的结果使溶液中与反离子同号的离子能够通过离子交换膜,而与反离子异号的离子无法进入离子交换膜,从而使其具有选择透过性。在此基础上,用“空穴传导-双电层”假说对离子交

换膜在无电场和有电场作用的选择透过性进行了合理的分析。

中南工业大学<sup>[15]</sup>在赤泥的综合利用方面取得了一些进展,其中与贵州铝厂合作研究的膜法处理赤泥洗水的经济效益、环境效益均很显著。王北福等<sup>[16]</sup>研究含油污水对三槽电渗析的离子交换膜污染评价实验,通过理论分析阐明了原油对阴膜和阳膜污染的机理。这也为离子交换膜用于消除原油污染奠定了基础。薛德明等<sup>[17]</sup>通过研究表明离子交换膜电渗析法对浓缩处理稀土矿铵盐废水是一条颇有前途的新型处理方法。

### 1.6 渗透汽化

渗透汽化是以混合物中组分蒸汽压差为推动力,依靠各组分在膜中的溶解与扩散速率不同的性质来实现混合物分离的过程。料液进入渗透汽化膜分离器后,在膜两侧蒸汽压差的驱动下,扩散快的组分较多透过膜进入膜后侧,经冷凝后达到分离目的。膜材料是 PV 过程能否实现节能、高效的关键。

我国在 1984 年前后开始对渗透汽化过程进行研究,近年来主要开展优先透有机物膜、水中有机物脱除、有机物-有机物分离以及渗透汽化与反应耦合的集中过程的研究。邓克旺等<sup>[18]</sup>用 PDMS 复合膜实现了丙炔醇的选择性分离。王玉杰等<sup>[19]</sup>则对两种商品化渗透汽化复合膜 GKSS-GS 膜和 PDMS-P 膜分离低浓度甲醇废水进行了模拟,为工业化应用提供了理论依据。

### 1.7 蒸汽渗透

蒸汽渗透是由日本学者 Urugami 等<sup>[20-21]</sup>提出的一种新的气相脱水膜分离过程,它是以蒸汽进料,在混合物中各组分蒸汽分压差的推动下,利用各组分在膜内溶解和扩散性能的差异以实现混合物分离。蒸汽渗透技术应用于近沸点、恒沸点以及同分异构体的分离有其独特的优势,还可以同生物及化学反应耦合,将反应生成物不断脱除,使反应转化率明显提高,其技术性和经济性优势明显,在石油化工、医药、食品、环保等工业领域中有广阔的应用前景。

蒸汽渗透过程脱除有机物气相中的水分已得到了广泛的研究和应用,日本已建成中试规模的工厂浓缩乙醇水溶液,与传统的共沸精馏法相比,蒸汽的消耗量减少至 1/3<sup>[22]</sup>。中凯化学(大连)有限公司联合大连普瑞科尔制造有限公司研发了系列蒸汽渗透膜分离工程,用于燃料乙醇的制备、异丙醇脱水、碳酸二甲酯脱甲醇等领域<sup>[23]</sup>。

### 1.8 气体分离

用反渗透横流薄膜进行的气体分离过程,气体在与薄膜接触时溶解于薄膜,并在膜中向另一侧扩散,到膜的另一侧时的负压使得气体从膜中解吸出来,实现了气体从膜一侧向另一侧的传质。在膜分

离的传质过程中主要有以下三个过程如图1所示。气体溶解进入膜的过程即溶解过程,气体在膜中的扩散过程即扩散过程,气体从膜中挥发进入膜的另一侧的过程即解吸过程。

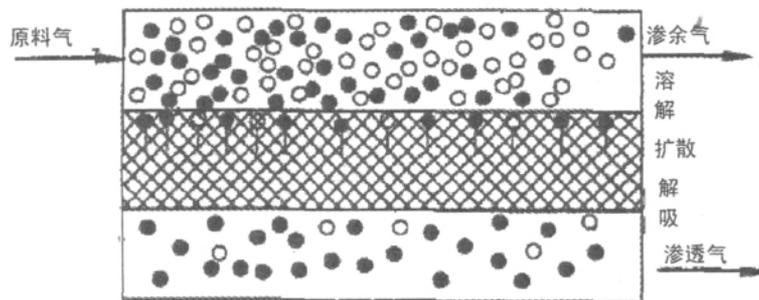


图1 膜分离的传质过程

赵选英等<sup>[24]</sup>将二茂铁作为有机添加剂引入炭膜前驱体聚酰亚胺,制备了Fe/C杂化炭膜。结果表明二茂铁能显著提高炭膜的气体渗透性能,Fe/C杂化炭膜是基于“分子筛分”机理分离气体分子。刘颖等<sup>[25]</sup>采用浸渍涂膜法,以商用聚醚砜酮(PPEsk)为前驱体制备了管式复合炭膜,加入改性剂后的复合炭膜渗透速率和分离系数均有不同程度的提高。

### 1.9 膜反应器

膜的反应功能是以膜作为反应介质与化学反应过程相结合而实现的,这样构成的反应设备或系统也称为膜化学反应器,旨在利用膜的特殊功能,如分离、分隔、高比表面积、微孔等,实现产物的原位分离、反应物的控制、反应与反应的耦合、相间传递的强化、反应分离过程集成等,从而达到提高反应转化率、改善反应选择性、提高反应速率、延长催化剂使用寿命、降低设备投资等目的。

王旭等<sup>[26]</sup>采用厌氧-缺氧-MBR工艺处理纺织废水,COD<sub>Cr</sub>去除率达到90%。任雅玲等<sup>[27]</sup>通过MBR工艺处理生活污水可得到直接回用的优良水质。膜污染是当前限制膜生物反应器广泛应用的主要瓶颈,佟伟云<sup>[28]</sup>主要针对膜生物反应器中膜污染进行了综述,分析了膜污染途径,并提出了应对措施。

## 2 展望

膜技术在环保领域的应用将成为国内外重点发展的前沿课题。因此对膜材料提出了更高的要求,尤其是要制造出适应于环保行业高强度、长寿命、抗污染、高通量的膜材料。膜分离技术的研究也可谓

与日俱进,可以预料在新世纪,随着法规标准的日益提高和膜技术的不断成熟、成本不断降低,膜技术将会出现一个技术进一步提高,应用上更加普及的高潮。

## 参考文献

- [1] 余跃,冯晖,吴沪宁,等. 纳滤膜处理印染废水的研究[J]. 化工时刊, 2004, 18(9): 26-29.
- [2] Wolters R, Wendler B, Schmidt B, et al. Rinsing water recovery in the steel industry - a combined UF/NF treatment[J]. Desalination, 2008, 224(1/3): 209-214.
- [3] 常江,孙余凭. 新型纳滤膜回收含镍废水的工业研究[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(4): 36-39.
- [4] 杨青,张林生,李月中,等. 纳滤膜在治理农药废水污染中的应用研究[J]. 工业水处理, 2009, 29(3): 29-32.
- [5] 徐超,付婉霞,王宏田,等. 浸没式超滤膜处理低浊度水的中试研究[J]. 给水排水, 2010, 36: 21-24.
- [6] 罗涛,朱正鸿. 超滤工艺净化微污染原水的试验研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(12): 71-74.
- [7] 李清雪,李曼,赵海萍,等. 超滤去除二级出水中PAEs的试验研究[J]. 河北师范大学学报: 自然科学版, 2008, 32(5): 656-659.
- [8] 王丽雅,钱欣,周勇,等. 铸膜液中水含量对聚砜超滤膜结构和性能的影响[J]. 水处理技术, 2009, 35(12): 31-33.
- [9] 韩光,陈尚义,李景华,等. 微滤法精制何首乌水提液的研究[J]. 中南药学, 2008, 6(6): 663-666.
- [10] 毕亚凡,刘熙晴,李庆新,等. CMFC连续微滤装置处理城市污水处理厂出水的应用[J]. 安全与环境工程, 2003, 10(3): 23-27.

(下转第36页)

- [7] 时海香,仲山民,吴峰华. 超临界二氧化碳萃取常山胡柚外果皮中天然色素的工艺研究[J]. 浙江林学院学报, 2008, 25(5): 639-643.
- [8] 许正虹,高彦祥,石素兰,等. 微波辅助萃取紫甘薯色素的研究[J]. 食品科学, 2005, 26(9): 234-238.
- [9] 张卫强,邓宇. 微波辐射萃取番茄红素的研究[J]. 食品工业科技, 2002, 23(5): 36-37.
- [10] 温志英,姜如意. 花生壳黄色素微波辅助提取工艺[J]. 中国农学通报, 2010, 26(9): 91-96.
- [11] 向洪平,葛建芳,张蓝月,等. 超声波辅助萃取功能性天然色素的研究与应用进展[J]. 江苏农业科学, 2010(3): 360-362.
- [12] 黄丹,方春玉,周健,等. 超声波辅助法在红曲色素提取中的应用研究[J]. 中国调味品, 2010, 35(4): 65-68.
- [13] 薛敏敏,邓学良,李忠海,等. 微波-超声波协同提取野生毛葡萄皮色素的工艺研究[J]. 食品与机械, 2010, 26(6): 141-143.
- [14] 曾凡坤,钟耕,吴永娴,等. 分子蒸馏法分离甜橙油中的类胡萝卜素对其香气成分的影响[J]. 食品与发酵工程, 1996(4): 62-64.
- [15] 王芳芳,江英,苏丽娜. 应用分子蒸馏技术分离提纯辣椒红色素[J]. 食品科技, 2009, 34(2): 196-199.
- [16] 刘晶晶,任莉红,郭仁红,等. 双水相萃取体系分离纯化甜菜红色素的方法: 中国, 201010105069 [P]. 2010-06-16.
- [17] 薛伟明,张效林,亢茂德,等. 红花黄色素的酶法提取应用研究[J]. 化学工程, 1999, 27(1): 42-45.
- [18] 孙晓侠,马龙. 纤维素酶法提取黑豆皮色素的工艺研究[J]. 食品工业科技, 2010, 31(10): 319-321.
- [19] 赵玉红,王静,金秀明,等. 超声波辅助酶法提取榛子壳色素工艺条件的研究[J]. 中国调味品, 2010, 35(4): 110-114.
- [20] 刘志强,张初署,孙杰,等. 膜分离技术纯化花生衣中的原花色素[J]. 食品科学, 2010, 31(20): 183-186.
- [21] 张小曼,马银海,李勇,等. 膜分离技术提取山竺红色素的工艺优化[J]. 食品科学, 2010, 31(10): 133-136.
- (本文文献格式:陈明俊. 色素提取方法的研究进展[J]. 山东化工, 2011, 40(5):34-36.)

(上接第 33 页)

- [11] 金振忠. 管式膜超微滤在奥运中水项目中的应用[J]. 水工业市场, 2009, 9:28-31.
- [12] 阮国岭,潘献辉,初喜章,等. 中空纤维反渗透膜用于胶州湾的海水淡化中试[J]. 中国给水排水, 2009, 25(10):90-94.
- [13] Ozaki H, Saktaywin W. Performance of an ultra-low pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters [J]. Desalination, 2002, 144:287-294.
- [14] 孟洪,彭昌盛,卢寿慈. 离子交换膜的选择透过性机理[J]. 北京科技大学学报, 2002, 24(6):656-660.
- [15] 张启修,罗爱平. 膜技术处理氧化铝厂赤泥回水工业试验研究(1)-脱盐性能考察[J]. 中南工业大学学报, 1997, 28(2):134.
- [16] 王北福,于水利,聂立宏,等. 原油对离子交换膜的污染及机理研究[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(6):39-43.
- [17] 薛德明,洪功伟,吴国锋,等. 电渗析法浓缩回收稀土矿铵盐废液[J]. 膜科学与技术, 2000, 20(2):61-65.
- [18] 邓克旺,汤晓玉,陈春燕,等. 丙炔醇-丁炔二醇-水溶液的渗透汽化分离研究[J]. 精细化工, 2010, 27(2):142-147.
- [19] 王玉杰,张新妙,杨永强,等. 渗透汽化膜分离废水中的低浓度甲醇[J]. 化工环保, 2009, 29(6):496-500.
- [20] Uragami T, Morikawa T, Okuno H. Characteristics of permeation and separation of aqueous alcohol solutions through hydrophobic polymer membranes [J]. Polymer, 1989, 30(6):1117-1122.
- [21] Uragami T. Characteristics of permeation and separation of aqueous alcohol solutions through crosslinked pullulan membranes [J]. Polymer, 1992, 33(7):1459-1463.
- [22] 中川贯次,中西俊介. 水/有机溶剂蒸汽选择分离膜[J]. 高分子, 1992, 41(7):472-475.
- [23] 中凯化学(大连)有限公司. 蒸气渗透 VP 膜分离技术及其在 MTBE/甲醇分离中的应用 [EB/OL]. <http://www.cathaychem.com/xx/2007-10-2.doc>. 2007.
- [24] 赵选英,王同华,李琳,等. Fe/C 杂化炭膜的制备及其气体分离性能[J]. 化工学报, 2009, 60(9):2232-2236.
- [25] 刘颖,王同华,李琳,等. 聚醚砜酮基炭膜的制备及其气体分离性能[J]. 现代化工, 2009, 29(1):275-277.
- [26] 王旭,崔晓芳,戴海平,等. 膜生物反应器处理纺丝废水的实验研究[J]. 天津工业大学学报, 2009, 28(6):11-14.
- [27] 任雅玲,张莉平. 膜生物反应器处理住宅小区生活污水[J]. 给水排水, 2009, 35:376-380.
- [28] 佟伟云. 膜生物反应器中膜污染机理与应对[J]. 黑龙江水利科技, 2009, 37(6):63.
- (本文文献格式:陈默,曹端林,李永祥,等. 新型膜分离技术的研究进展[J]. 山东化工, 2011, 40(5):31-33, 36.)